SULLA GRADUATA DECOMPOSIZIONE DELL'ACETATO NEUTRO DI PIOMBO OPERATA PER MEZZO DELLA POTASSA...

Gioacchino Taddei

All'Illmo Sig. Prof. A. Targioni
Tozzetti in omaggio di
amicizia
e stima

SULLA GRADUATA DECOMPOSIZIONE

DELL'ACETATO NEUTRO DI PIOMBO

OPERATA PER MEZZO DELLA POTASSA

RICERCHE DI GIOACCHINO TADDEI

§. 1. Allorchè in una soluzione d'acetato neutro di piombo della densità di 1,25 a 1,30 se ne versa altra di potassa caustica a poche gocce per volta e della densità di circa 1,26 avviene un momentaneo intorbidamento nei punti di immediato contatto fra i due liquidi, ma basta d'agitare la miscela perchè l'acetato piombico riprenda la primiera sua limpidità e divenga anche suscettibile di caricarsi di una molto maggiore quantità di potassa senza dar luogo a precipitato o intorbidamento, qualora questo alcali vi venga aggiunto a piccole riprese e mentre la soluzione trovasi esposta al calore dell'ebollizione. E se pure nella miscela dei due liquidi producesi leggiero intorbidamento, ben presto la limpidità si ristabilisce, dal punto che la capacità per ulteriore quantità d'alcali torna a manifestarsi, tutte volte che il liquore sia mantenuto in ebollizione per qualche tempo, e venga evitata quanto è possibile ogni influenza per parte dell'acido carbonico. Per il che giova di eseguire l'operazione in vasi chiusi come p. es. nel corpo di una storta tubulata munita di recipiente, e corredata nella tubulatura di un tubo, il quale protraendosi fino al fondo del corpo della storta possa condurre l'alcali sotto la soluzione del sale piombico.

§. 2. Proseguendo però sul far cadere a goccia a goccia la potassa caustica nell'acetato di piombo neutro disciolto, mentre desso è mantenuto in ebollizione, perviensi ad un punto in cui il liquore non per sola dipendenza della diminuzione di veicolo acquoso si solidifica ad un tratto, foggiandosi in una massa omogenea di bianchezza nivea, e somigliante al coagulo che dalla parte caseosa del latte si produce dalla presenza del presame.

§. 3. Questa massa avente l'apparenza di coagulo caseoso costituisce un doppio sale basico, che non è stato fin qui preso in esame. Esso si discioglie al calor dell'ebollizione in discreta quantità di acqua distillata, la quale ad onta che sia stata previamente bollita (onde essere spogliata di acido carbonico) induce nella soluzione un leggero intorbidamento, senza toglierle però la facoltà di ricevere un ulteriore quantità di alcali.

§ 4 La soluzione del sal doppio di che si tratta esposta all'aria si copre di una leggera pellicola, come fanno i sali basici di piombo, a somiglianza dei quali lascia un velo, ed un sottil intonaco di materia bianca insolubile nell'acqua sulle pareti dei vasi, e sulla superficie delle lamine di vetro che ne sono state imbevute; intorbida grandemente e precipita in bianco se viene attraversata da una corrente di gas acido carbonico, oppure trattata con carbonati o solfati neutri, con cloruri solubili ec.

§ 5 Evaporata la ridetta soluzione salina, e concentrata fortemente per mezzo di blando calore, si copre di una pellicola o crosta bianca perlata un poco traslucida e si converte in una massa costituita di scaglie o lamine, le quali somigliano quelle che ammassate si ottengono in copia subito da una soluzione alcoolica e calda di colesterina allorchè si raffredda.

§ 6 Una siffatta massa salina concreta è biancastra e presenta un aggruppamento di cristalli filiformi sottilissimi nodosi, e addossati li uni sugli altri in tutti i sensi, e in modo da formare angoli di varie dimensioni come fanno i peli che in gran numero e lassamente intrecciati costituiscono un feltro. Questi cristalli filiformi posti sul porta-oggetti del microscopio si presentano distintissimi su i margini di un piccolo frammento del sale in discorso, non che framezzo alle molecole di esso, se viene inumidito con un poco di acqua distillata, onde romperne la continuità.

§ 7 La ridetta massa salina spogliata di umidità al calore di 100 Cent. gr. perde l'aspetto di madreperla e la forma primitiva nel maggior numero dei cristalli, e divien soffice e polverosa per modo che rassomiglia al solfato di chinina leggermente bruciato, comportandosi però così sotto la pressione del dito o di altro corpo comprimente. Tollera una temperatura di 250 C. senza fondersi, decrepita e diminuisce di circa 12 per 100 in grazia dell'acqua di cui si spoglia, dopo quella previamente perduta al semplice calore di 100 C. La qual diminuzione di peso è ben lungi dal rappresentare l'entità quantità del liquido acquoso fugato dal calore, attesochè mentre il composto se ne spoglia, si carica di altrettanto di più o meno gas acido carbonico. Frattanto la massa salina, mercè il trattamento che ha subito, fattasi arida ed amorfa mantiensi bianca, e spoglia l'umidità dell'atmosfera

Ad una temperatura poco inferiore al calor rosso si fonde, quindi si decompone producendo gas acido carbonico con acetone, e materie empireumatiche, le quali ardono con fiamma, e lascia un residuo nero di materia carbonosa, che è deliquescente all'aria.

§. 8. Questo residuo contiene fra le sue molecole insieme all'ossido di piombo e il carbonato di potassa, anche del piombo ridotto, il quale può esser facilmente separato digerendo la massa per pochi istanti nell'acido acetico dilato. Trattando lo stesso residuo carbonoso al calor rosso in vaso aperto, la maggior parte del piombo torna ad ossidarsi, e si presenta sotto l'aspetto di una massa semifusa di un bel color giallo, solubile negli acidi con viva effervescenza dovuta al carbonato di potassa inframmisto.

§. 9. Nella soluzione del sal doppio formato la massa salina più volte indicata, ho fatto attraversare una corrente prolungata di gas solfo idrico; e separato poscia col filtro il solfuro piombico, il liquido filtrato non spiega più reazioni alcaline. Lavato il residuo solfuro ripetutamente con acqua bollente fino a che il liquido di lozione evaporato a secchezza non lasciava più alcun residuo, e riuniti i lavacri al liquor filtrato, l'ho concentrato. Quindi decomponendone con acido cloro-idrico in leggiero eccesso l'acetato di potassa che vi si contiene, l'ho evaporato a secchezza in crogiuolo di platino, innalzandone la temperatura fino al calor rosso incipiente, all'oggetto di abbruciare l'acido acetico di una porzione di acetato di potassa, che rimane ancora indecomposto ad onta dell'eccesso d'acido cloro-idrico impiegato. Trattatone poscia con questo stesso acido il residuo ho evaporato la massa fino a secchezza, ne ho cacciato col fuoco l'acido libero, e fattane nuova soluzione in acqua, l'ho precipitato con nitrato d'argento. Pesatosi in appresso sì il solfuro piombico che il cloruro d'argento, dopo di averli ben'essiccati, ho dedotto dal peso dell'uno l'ossido di piombo, e da quello dell'altro la potassa: basi entrambe del sal doppio in questione.

Su grani 52,58 d'ossido di piombo ho trovato esser la potassa gr. 14,76. La quantità dell'acido acetico, da cui ambedue queste basi vengono salificate, è quella stessa che apparterrebbe all'ossido di piombo nello stato di sale neutro; che è quanto dire 64,31 per esserne l'equivalente di ossido di piombo = 139,45. Laonde per gr. 52,58 di questo stesso ossido l'acido acetico ne sarebbe g. 24,56.

§ 10. Per conseguenza il sal doppio (acetato di piombo con acetato di potassa) preso in esame mostrerebbesi composto di

			e in parti centesimali per i risultati dell'esperienza	per i dati del calcolo
Potassa	gr.	14,76	16,08	16,178
Ossido di piombo		52,58	57,20	57,363
Acido acetico		24,56	26,72	26,458
	gr.	91,90	= 100,00	100,000

I quali componenti venendo espressi da

4 at. di potassa	58,99 × 4 =	235,96
+ 6 at. d'ossido di piombo	139,44 × 6 =	836,64
+ 6 at. d'acido acetico	64,31 × 6 =	385,86
		= 1458,46

la formula empirica ne sarebbe $(4KO + 6PbO, \overline{A})$; Ora ripartendo l'acido acetico fra le due basi per modo, che la potassa ne sia neutralizzata, ne rimangono solo 2 at. per l'ossido di piombo; così chè ne risulterebbero due sali, l'uno neutro e l'altro tribasico chimicamente combinati, come dalla seguente formula apparisce

$$4KO, \overline{A} + 2Pb^3O^3, \overline{A}$$

cioè 4 equiv. di acetato neutro di potassa $(4KO, \overline{A})$ = 493,20
con 2 equiv. di acetato tri-basico di piombo $(2Pb^3O^3, \overline{A})$ = 965,26
= 1458,46

Azione decomponente dell'acido [illegible]-carbonico.

§ 11. Nella valutazione però sì dell'una come dell'altra delle basi di questo composto salino $(4KO, \overline{A} + 2Pb^3O^3, \overline{A})$ è da avvertirsi, che per le diverse manipolazioni in contatto d'aria e di acqua (non mai del tutto esenti da acido carbonico), è inevitabile il passaggio di una qualche porzione di acetato tri-basico di piombo allo stato di carbonato piombico: d'onde consegue la precipitazione o separazione dal liquore di una quantità d'ossido di piombo corrispondente non tanto al carbonato prodottosi, quant'anche all'acetato [illegible] di piombo che simultaneamente si forma, e che essendo del pari insolubile cessa di far parte del sal doppio di che si tratta.

Nè qui si limita l'azione prodotta dalla presenza dell'acido carbonico, imperocchè la formazione del carbonato con acetato sebasico di piombo importa seco la trasformazione di altra porzione di sal tribasico in acetato neutro.

E difatti se, rappresentandosi il sal doppio in questione con 8 equival. di acetato di potassa e 4 equival. di acetato tri-basico di piombo, si fà su questo composto talmente agire il gas acido carbonico fino a che ne sia cessato affatto l'azione decomponente, si avrà assorzione e disparizione di 3 equival. di questo stesso gas, e i resultati della decomposizione ne saranno quelli espressi dalla equazione che segue

$$(8KO,\overline{A}+4Pb^3O^3,\overline{A})+3CO^2=\begin{cases}8KO,\overline{A}+3Pb\,O,\overline{A}\ (\text{solubile})\\ +3Pb\,O,CO^2+Pb^6O^6,\overline{A}\ (\text{insolubile})\end{cases}$$

D'onde manifestamente resulta che, riproducendosi nel sal doppio nuova quantità di acetato neutro di piombo, il composto diverrà suscettibile di tollerare ancor nuova porzione di potassa, senza dar luogo a precipitato o intorbidamento, e precisamente tanta, quanta se ne richiede perchè l'acetato neutro di piombo venga trasformato in acetato tri-basico.

$$8KO,\overline{A}+3Pb\,O,\overline{A}+2KO,=10KO,\overline{A}+Pb^3O^3,\overline{A}.$$

§. 12. Egli è quindi evidente che l'azione dell'acido carbonico sul sal doppio in questione addiviene causa di triplice cambiamento di rapporto fra le basi componenti di esso, sì perchè ne elimina porzione dell'ossido di piombo, rendendolo insolubile (carbonato e acetato sebasico di piombo che si precipitano); sì perchè riproducendosi acetato neutro del ridetto metallo nel composto salino rimasto solubile, viene aumentata la capacità di saturazione per l'alcali.

§. 13. Si perverrà ad evitare, o pure a render minima e presso che inapprezzabile l'influenza dell'acido carbonico, operando la decomposizione graduata dell'acetato neutro di piombo per mezzo della potassa caustica entro vasi distillatorj, e nel modo che abbiamo più sopra indicato, impiegando potassa resa di recente caustica, e acqua distillata previamente bollita, non che fugando l'aria contenuta nell'apparecchio, col far bollire la soluzione dell'acetato neutro prima di versarvi l'alcali a piccole riprese.

Serie delle decomposizioni per le quali traversa l'acetato neutro di piombo sotto l'azione graduata della potassa caustica

§. 24. Ritenendo pertanto che il sal doppio preso in esame sia un composto quale ci è rappresentato dalla formula ($4KO, \overline{A} + 2Pb^3 O^3, \overline{A}$) parmi ragionevole lo ammettere, che, lo operando colla potassa caustica la graduata decomposizione dell'acetato neutro di piombo, questo sale prima di convertirsi nel sal doppio suddetto debba attraversare per una serie di metamorfosi, che sono le seguenti. Sia per modo d'esempio nella quantità di 6 atomi l'acetato neutro di piombo da decomporsi: le decomposizioni che successivamente avranno luogo dovranno effettuarsi conformemente alle seguenti equazioni.

$$\text{I}\quad 6PbO, \overline{A} \ldots\ldots + KO = \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{neutro}\\ \text{di potas.}}}{KO, \overline{A}} + \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{neutro}\\ \text{di piomb.}}}{3PbO, \overline{A}} + \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{sesquibas.}\\ \text{di piomb.}}}{Pb^3O^3, \overline{A}^2}$$

$$\text{II}\quad (KO, \overline{A} + 3PbO, \overline{A} + Pb^3O^3, \overline{A}^2) + KO = \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{neutro}\\ \text{di potassa}}}{2KO, \overline{A}} + \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{sesquibasico}\\ \text{di piombo}}}{2Pb^3O^3, \overline{A}^2}$$

$$\text{III}\quad (2KO, \overline{A} + 2Pb^3O^3, \overline{A}^2) \ldots + KO = \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{neutro}\\ \text{di potas.}}}{3KO, \overline{A}} + \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{sesquibas.}\\ \text{di piom.}}}{Pb^3O^3, \overline{A}^2} + \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{tribasico}\\ \text{di piom.}}}{Pb^3O^3, \overline{A}}$$

$$\text{IV}\quad (3KO, \overline{A} + Pb^3O^3, \overline{A}^2 + Pb^3O^3, \overline{A}) + KO = \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{neutro}\\ \text{di potassa}}}{4KO, \overline{A}} + \overset{\substack{\text{Acetato}\\ \text{tri-basico}\\ \text{di piombo}}}{2Pb^3O^3, \overline{A}}$$

§. 25. Dalle quali formule chiaramente rilevasi che, ogni qualvolta per l'addizione di 1 equivalent. di potassa se ne sottrae 1 eq. d'acido acetico al sale piombico, una corrispondente porzione di questo passa allo stato basico. E poichè la quantità del nuovo sale che si forma (acetato neutro di potassa) cresce di 1 equival. per volta da 1 fino a 4, così nell'acetato piombico scema col rapporto medesimo, o di 1 equival. per volta, l'acido acetico, riducendosi da 6 a 2. Per il che l'acetato neutro di piombo, mediante la graduata decomposizione che subisce sotto l'azione della potassa caustica, si trasforma prima in acetato sesquibasico ($2Pb^3 O^3, \overline{A}^2$) poscia in acetato tri-basico ($2Pb^{3}O^{3}, \bar{A}$); trasformazioni sì l'una che l'altra, le quali incominciando dall'esser parziali e finendo col divenir totali, si effettuano per quantità determinate e costanti.

Ulteriori e finali trasformazioni dell'acetato tribasico di piombo facente parte del sal doppio.

§ 16. Nè a questo punto la decomposizione del sale piombico si limita, essendochè per nuova addizione del ridetto alcali caustico trapassando per altro grado di basicità (acetato sesbasico) compie in fine la sua metamorfosi col spogliarsi della totalità dell'acido acetico, e col far sparire ogni traccia di se.

§ 17. Frattanto però sono diversi i fenomeni, che l'acetato tri-basico di piombo ci presenta nel traversare per li ultimi gradi di decomposizione, del pari che diversi sono i resultati: onde la medesima decomposizione è conseguita a tenore delle cause molteplici che v'influiscono. Ed invero possono farsi causa di variati non tanto il rapporto diverso fra il sale da decomporsi e l'alcali decomponente, ma sibbene anche la quantità maggiore o minore del liquido, in che entrambi si trovano disciolti, e perfino la temperatura, alla quale la decomposizione vien' eseguita.

§ 18. Quando il sal doppio più volte rammentato ($4PbO, \bar{A} + 2Pb^{3}O^{3}, \bar{A}$) discretamente concentrato vien decomposto dalla potassa caustica in quantità sufficiente a neutralizzare la totalità dell'acido acetico appartenente al sale tri-basico di piombo che vi si conteneva, l'ossido di questo metallo n'è tutto quanto precipitato nello stato di polvere bianca o d'idrato, mentre all'opposto, quando l'alcali precipitante è versato in eccesso, l'ossido suddetto sparisce in gran parte, o pure nella sua totalità, e senza dar segno di preventivo precipitato o intorbidamento come avviene qualora invece di versare la soluzione potassica sul sale doppio a piccole riprese, si versi questo su di un eccessiva quantità di quella. Nel qual ultimo caso l'ossido di piombo rimane disciolto dall'alcali di mano in mano, che è dal medesimo svincolato dall'acido acetico.

§ 19. Così pure se il sal doppio ($4K\bar{O}, A + 2Pb^{3}O^{3}, \bar{A}$) trovasi disciolto in 20 o 30 volte il proprio peso di acqua, la potassa caustica, con cui se ne opera la decomposizione, non v'induce precipitato o intorbidamento di sorta, quand'anche vi si affonda goccia a goccia; che anzi ne rende il liquore vie più limpido mediante il bollire in vase chiuso. E ciò perchè in presenza di ragguardevole quantità di veicolo acquoso, l'ossido di piombo, che di mano in mano viene tolto alla ridissoluzione dall'acetato di potassa presente.

§ 20. All'opposto se si opera la decomposizione del sal doppio ($4KO, \bar{A} + 2Pb'O', \bar{A}$) in soluzione concentrata, versandovi la potassa caustica mentre esce bollente, formasi all'istante medesimo un abbondante precipitato di color giallo carico costituito da minutissime lamine e scagliette lucide con riflesso metallico, che molto si assomigliano a quelle dell'oro musivo. Queste lamine ben presto si depongono, e separate per decozione dall'acetato di potassa che le sovrasta, e ripetutamente lavate, si fanno più che mai splendenti. [illegible] quelle del litargirio ottenuto mediante la calcinazione e per le vie secche; se non che ne sono più leggiere, più facilmente solubili negli acidi e negli alcali caustici, e più atte ad assorbire l'acido carbonico dall'aria, quando sono lasciate con acqua, o meglio con un liquido alcalino (1).

§ 21. All'ossido di piombo ottenuto sotto questa forma, e disidratato per mezzo del calore dell'ebollizione, parmi convenisse il nome di *Litargirio per via umida*. Per questo appunto si lascia attaccare e disciogliere dagli acidi più facilmente che quello comune e preparato per la via secca, pur nulla meno non si [illegible] scioglie nell'alcali, [illegible] del precipitato stesso con [illegible] che di operare la decomposizione del sal doppio nel caso in cui, invertito il modo, goccia a goccia si [illegible] in una eccessiva quantità di soluzione di potassa bollente, conciossiachè non potendo [illegible] l'ossido di piombo precipitarsi neppure potrebbe [illegible]

§ 22. Questo litargirio per via umida può essere di [illegible] utilità per le operazioni del Chimico, sì perchè a differenza di quello [illegible] e preparato mediante la calcinazione non contiene rame, argento, od altri metalli, sì perchè essendo suscettibile di esser più prontamente e più agevolmente salificato dagli acidi, e combinato con altre sostanze, può usarsi di preferenza impiegato nelle ricerche analitiche.

---

(1) Tutti questi risultati, ottenuti nella decomposizione graduata e completa dell'acetato piombico per quanto in apparenza anomali, sono in perfetto accordo colle proprietà, di che l'ossido di piombo è dotato: e ciò io mi propongo di dimostrare in apposita memoria.

22 C. 2. 7